

**PRODUCTION OF SILYLATED POLYSULFIDE POLYMER, AND SILYLATED POLYSULFIDE POLYMER**

**Patent number:** JP2000063521  
**Publication date:** 2000-02-29  
**Inventor:** MATSUI TATSURO; SAKAE KAZUHISA; IWAI AKIRA;  
SAIKI TAKEAKI  
**Applicant:** TORAY THIOKOL KK;; DOW CORNING TORAY  
SILICONE  
**Classification:**  
**- international:** C08G75/14  
**- european:**  
**Application number:** JP19980230607 19980817  
**Priority number(s):** JP19980230607 19980817

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2000063521**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for easily synthesizing a silylated polysulfide polymer capable of not only being imparted a function for vulcanizing a rubber having a double bond by containing a recurrence of a number of sulfur bonds exceeding that of disulfide in its main chain, but also containing an alkosilyl group having a bond with silica by a hydrolysis in its terminal, and sometimes having a required chemical structure such as a benzothiazol group, thiocarbamyl group, etc., having a vulcanization accelerating effect, and to obtain a new silylated polysulfide polymer by the above method. **SOLUTION:** This method for producing a silylated polysulfide polymer is to perform a sulfur interchanging reaction of a compound of the formula:  $R_8S(R_1\text{Sy})_nR_1SR_8$  and/or  $R_8Sy(R_1Sy)_nR_1SyR_3$  with a compound of the formula:  $R_2SyR_2$  to obtain a liquid compound at a normal temperature, expressed by the formula  $R_2(SxR_1)_nSxR_2$ . Provided that in the formulae, (x) represents a number exceeding 2 and up to 6, (y) represents a number of  $\geq 2$ , and (n) is 1-100 integer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63521

(P2000-63521A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 G 75/14

識別記号

F I

C 0 8 G 75/14

テーマコード (参考)

4 J 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-230607

(22) 出願日 平成10年8月17日 (1998.8.17)

(71) 出願人 000219325

東レチオコール株式会社

千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レビル

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72) 発明者 松井 達郎

千葉県市原市千種海岸2番3 東レチオコール株式会社千葉工場内

(74) 代理人 100091384

弁理士 伴 俊光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリル化ポリサルファイド重合体の製造方法及びシリル化ポリサルファイド重合体

(57) 【要約】

【課題】主鎖にジサルファイドを超える硫黄の結合数の繰返しを含むことにより二重結合を有するゴムの加流剤としての機能をもたせるだけでなく、末端が加水分解によりシリカとの結合を有するアルコシリル基を必ず含み、場合によってはゴムの加硫促進効果を有するベンゾチアゾール基、チオカルバミル基等要求される化学構造を有するシリル化ポリサルファイド重合体を容易に合成する方法及びその方法により取得されうる新規なシリル化ポリサルファイド重合体を提供すること。

【解決手段】一般式 $R^1S(R^1Sy)_nR^1SR^2$ 及び／又は $R^1Sy(R^1Sy)_nR^1SyR^2$ と一般式 $R^2SyR^2$ とを硫黄交換反応させることを特徴とする一般式 $R^2(SxR^1)_nSxR^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法。但し上記一般式において、 $x$ は2を超えて6までの値を示し、 $y$ は2以上の数値を示し、そして $n$ は1～100を示す整数である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ で表される化合物及び／又は $R^8Sy(R^1Sy)nR^1SyR^8$ で表される化合物と一般式 $R^2SyR^2$ で表される化合物とを硫黄交換反応させることを特徴とする一般式 $R^2(SxR^1)nSxR^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法。但し上記一般式において、

$R^1$ は炭素数2～10のアルキレン基、炭素数2～10のオキシアルキレン基、酸素数が2～20のポリオキシアルキレン基、及び炭素数3～12のヒドロキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの基であり、

$R^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $R^2$ が、 $R^3R^3R^4SiR^5$ 基又は $R^3R^4R^4SiR^5$ 基又は $R^4R^4R^4SiR^5$ 基（但し $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R^4$ は炭素数1～8のアルコキシ基、 $R^5$ は2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す）であり、 $R^2$ が上記のものでない場合は、炭素数1～20のアルキル基、そのエステル、ポリオキシアルキレン基、ベンジル基、炭素数2～18のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシポリオキシアルキル基、 $R^6R^7N(CS)-$ （但し $R^6$ 、 $R^7$ はメチル基、エチル基、ブチル基、 $C_5H_{10}$ のいずれかのアルキル基、ベンジル基）の構造を示すチオカルバミル基、 $(CH_3)_2CHO(CS)-$ の構造を示すキサントゲン酸基、 $C_6H_4SNC-$ の構造を示すベンゾチアゾール基、及び $OC_4H_8N-$ の構造を示すモルホリン基から選ばれる基であり、

$R^8$ は $R^2SxR^2$ における同じ $R^2$ でも良いし異なった $R^2$ でも良く、

$x$ は2を超えて6までの値を示し、

$y$ は2以上の数値を示し、そして $n$ は1～100を示す整数である。

【請求項2】一般式 $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ 及び／又は $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ で表される化合物と一般式 $R^2SyR^2$ で表される化合物とを硫黄の存在下に硫黄交換反応させることを特徴とする一般式 $R^2(SxR^1)nSxR^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法。但し上記一般式において、

$R^1$ は炭素数2～10のアルキレン基、炭素数2～10のオキシアルキレン基、酸素数が2～20のポリオキシアルキレン基、炭素数3～12のヒドロキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの基であり、

$R^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $R^2$ が、 $R^3R^3R^4SiR^5$ 基又は $R^3R^4R^4SiR^5$ 基又は $R^4R^4R^4SiR^5$ 基（但し $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R^4$ は炭素数1～8のアルコキシ基、 $R^5$ は2価の炭

素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す）であり、 $R^2$ が上記のものでない場合は、炭素数1～20のアルキル基、そのエステル、ポリオキシアルキレン基、ベンジル基、炭素数2～18のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシポリオキシアルキル基、 $R^6R^7N(CS)-$ （但し $R^6$ 、 $R^7$ はメチル基、エチル基、ブチル基、 $C_5H_{10}$ のいずれかのアルキル基、ベンジル基）の構造を示すチオカルバミル基、 $(CH_3)_2CHO(CS)-$ の構造を示すキサントゲン酸基、 $C_6H_4SNC-$ の構造を示すベンゾチアゾール基、および $OC_4H_8N-$ の構造を示すモルホリン基から選ばれた基であり、

$R^8$ は $R^2SyR^2$ における同じ $R^2$ でも良いし異なった $R^2$ でも良く、

$x$ は2を超えて6までの値を示し、

$y$ は1を超える数値を示し、そして $n$ は1～100を示す整数である。

【請求項3】一般式 $HS(R^1Sy)nR^1SH$ で表される化合物、一般式 $R^2SyR^2$ で表される化合物、及び硫黄を硫黄交換反応させると共に重合反応させることを特徴とする一般式 $R^2(SxR^1)nSxR^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法。但し上記一般式において、

$R^1$ は炭素数2～10のアルキレン基、炭素数2～10のオキシアルキレン基、酸素数が2～20のポリオキシアルキレン基、炭素数3～12のヒドロキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの基であり、

$R^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $R^2$ が、 $R^3R^3R^4SiR^5$ 基又は $R^3R^4R^4SiR^5$ 基又は $R^4R^4R^4SiR^5$ 基（但し $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R^4$ は炭素数1～8のアルコキシ基、 $R^5$ は2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す）であり、 $R^2$ が上記のものでない場合は、炭素数1～20のアルキル基、そのエステル、ポリオキシアルキレン基、ベンジル基、炭素数2～18のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシポリオキシアルキル基、 $R^6R^7N(CS)-$ （但し $R^6$ 、 $R^7$ はメチル基、エチル基、ブチル基、 $C_5H_{10}$ のいずれかのアルキル基、ベンジル基）の構造を示すチオカルバミル基、 $(CH_3)_2CHO(CS)-$ の構造を示すキサントゲン酸基、 $C_6H_4SNC-$ の構造を示すベンゾチアゾール基、及び $OC_4H_8N-$ の構造を示すモルホリン基から選ばれる基であり、

$R^8$ は $R^2SxR^2$ における同じ $R^2$ でも良いし異なった $R^2$ でも良く、

$x$ は2を超えて6までの値を示し、

yは1を超える数値を示し、そして、  
nは1～100を示す整数である。

【請求項4】一般式 $\text{HS}(\text{R}^1\text{S}y)_n\text{R}^1\text{SH}$ で表される化合物、一般式 $\text{R}^2\text{SH}$ で表される化合物、及び硫黄を硫黄交換反応させると共に重合反応させることを特徴とする一般式 $\text{R}^2(\text{S}x\text{R}^1)_n\text{S}x\text{R}^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法。但し上記一般式において、

$\text{R}^1$ は炭素数2～10のアルキレン基、炭素数2～10のオキシアルキレン基、酸素数が2～20のポリオキシアルキレン基、炭素数3～12のヒドロキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの基であり、

$\text{R}^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $\text{R}^2$ が、 $\text{R}^3$  $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiR}^5$ 基又は $\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^4\text{SiR}^5$ 基又は $\text{R}^4\text{R}^4\text{R}^4\text{SiR}^5$ 基（但し $\text{R}^3$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $\text{R}^4$ は炭素数1～8のアルコキシ基、 $\text{R}^5$ は2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す）であり、 $\text{R}^2$ が上記のものでない場合は、炭素数1～20のアルキル基、そのエステル、ポリオキシアルキレン基、ベンジル基、炭素数2～18のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシポリオキシアルキル基、 $\text{R}^6\text{R}^7\text{N}(\text{CS})-$ （但し $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ はメチル基、エチル基、ブチル基、 $\text{C}_5\text{H}_{10}$ のいずれかのアルキル基、ベンジル基）の構造を示すチオカルバミル基、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHO}(\text{CS})-$ の構造を示すキサントゲン酸基、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SNC}-$ の構造を示すベンゾチアゾール基、及び $\text{OC}_4\text{H}_8\text{N}-$ の構造を示すモルホリン基から選ばれる基であり、

xは2を超えて6までの値を示し、

yは1を超える数値を示し、そしてnは1～100を示す整数である。

【請求項5】一般式 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SNC}(\text{S}x\text{R}^1)_n\text{S}x\text{R}^2$ 又は一般式 $\text{R}^6\text{R}^7\text{N}(\text{CS})(\text{S}x\text{R}^1)_n\text{S}x\text{R}^2$ 又は $\text{OC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{S}x\text{R}^1)_n\text{S}x\text{R}^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体。但し上記一般式において、

$\text{R}^1$ は炭素数2～10のアルキレン基、炭素数2～10のオキシアルキレン基、酸素数が2～20のポリオキシアルキレン基、炭素数3～12のヒドロキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの基であり、

$\text{R}^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $\text{R}^2$ が、 $\text{R}^3$  $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiR}^5$ 基又は $\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^4\text{SiR}^5$ 基又は $\text{R}^4\text{R}^4\text{R}^4\text{SiR}^5$ 基（但し $\text{R}^3$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $\text{R}^4$ は炭素数1～8のアルコキシ基、 $\text{R}^5$ は2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す）であり、

xは2を超えて6までの値を示し、そしてnは1～100の整数を示す。

【請求項6】一般式 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SNC}(\text{S}x\text{R}^1)_n\text{S}x\text{R}^2$ 又は一般式 $\text{R}^6\text{R}^7\text{N}(\text{CS})(\text{S}x\text{R}^1)_n\text{S}x\text{R}^2$ 又は一般式 $\text{OC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{S}x\text{R}^1)_n\text{S}x\text{R}^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体。但し上記一般式において、

$\text{R}^1$ は少なくとも $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ を1つ以上含むものであり、

$\text{R}^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $\text{R}^2$ が、 $\text{R}^3$  $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiR}^5$ 基又は $\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^4\text{SiR}^5$ 基又は $\text{R}^4\text{R}^4\text{R}^4\text{SiR}^5$ 基（但し $\text{R}^3$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $\text{R}^4$ は炭素数1～8のアルコキシ基、 $\text{R}^5$ は2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す）であり、

xは2を超えて6までの値を示し、そしてnは1～100の整数を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は繰り返し単位の硫黄の平均結合数が2を超えて6以下である常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法及び新規なシリル化ポリサルファイド重合体に関する。また、本発明はシリカと二重結合を有するポリマーの結合剤となる好適なシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法及び新規なシリル化ポリサルファイド重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】二重結合を有するゴムの補強剤として珪酸塩を用いることが産業分野で広く普及している。疎水性であるゴムに親水性であるシリカを配合するとゴムとシリカのなじみが悪く、色々の問題点が派生する。この解決策の一つとしてゴムとシリカの結合剤となるビス

(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドが用いられている。しかしこのものは分子量が低いのでゴムとシリカが均一に結合するのは難しい。分子量を高くすれば、分散が均一となりシリカとゴムの接触効率が高くなって都合が良い。特開平9-3248はこの要望に答えるものであり、これには、メルカプトシランとジチオール及び二塩化硫黄から無水溶媒でシリル化ポリサルファイド重合体を合成する方法、およびシリル化ハロゲン化アルキルとジハロゲン化アルキル及び金属ポリサルファイドを無水溶媒下でシリル化ポリサルファイド重合体を合成する方法が記述されている。しかしこれらの方法は完全無水状態で反応させる必要があること、大量の溶媒を必要とすること、生成物の粘度が高くなるので副生するハロゲン化金属との分離が難しい等の問題点があった。特公平6-25284号公報では、チオカルバ

ミル基をもつ低分子化合物であるシリル化ポリサルファイド化合物が記載されており、この化合物は二重結合を有するゴムにシリカを補強剤として用いた系において破壊強度を増し、ビス(3-トリエトキシシリプロピル)テトラスルフィドよりもムーニー粘度(作業性)を低下させるという特徴を有する、と記載されている。しかしこの化合物は分子量が低いために大量に用いる必要があり、少なれば効果が十分でなく問題であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の欠点を解消して、主鎖にジサルファイドを超える硫黄の結合数の繰返しを含むことにより二重結合を有するゴムの加硫剤としての機能をもたせるだけでなく、末端が加水分解によりシリカとの結合性を有するアルコキシシリル基を必ず含み、場合によってはゴムの加硫促進効果を有するベンゾチアゾール基、チオカルバミル基等要求される化学構造を有するシリル化ポリサルファイド重合体を容易に合成する方法及びその方法により取得される新規なシリル化ポリサルファイド重合体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らの鋭意検討の結果、本発明の課題は下記の本発明によって工業的に好都合に達成された。

【0005】[1]一般式 $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ で表される化合物及び/又は一般式 $R^8Sy(R^1Sy)nR^1SyR^8$ で表される化合物と一般式 $R^2SyR^2$ で表される化合物とを硫黄交換反応させることを特徴とする一般式 $R^2(SxR^1)nSxR^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法。

【0006】但し上記一般式において、 $R^1$ は炭素数2~10のアルキレン基、炭素数2~10のオキシアルキレン基、酸素数が2~20のポリオキシアルキレン基、炭素数3~12のヒドロキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの基であり、 $R^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $R^2$ が、 $R^3R^3R^4SiR^5$ 基又は $R^3R^4R^4SiR^5$ 基又は $R^4R^4R^4SiR^5$ 基(但し $R^3$ は炭素数1~4のアルキル基を表し、 $R^4$ は炭素数1~8のアルコキシ基、 $R^5$ は2価の炭素数2~12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2~12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す。)であり、 $R^2$ が上記のものでない場合は、炭素数1~20のアルキル基、そのエステル、ポリオキシアルキレン基、ベンジル基、炭素数2~18のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシポリオキシアルキル基、 $R^6R^7N(CS)-$ (但し $R^6$ 、 $R^7$ はメチル基、エチル基、ブチル基、 $C_5H_{10}$ のいずれかのアルキル基、ベンジル基)の構造を示すチオカルバミル基、 $(CH_3)_2CHO(CS)-$ の構

造を示すキサントゲン酸基、 $C_6H_4SNC-$ の構造を示すベンゾチアゾール基、及び $OC_4H_8N-$ の構造を示すモルホリン基から選ばれる基であり、 $R^8$ は $R^2SxR^2$ における同じ $R^2$ でも良いし異なった $R^2$ でも良く、 $x$ は2を超えて6までの値を示し、 $y$ は2以上の数値を示し、そして $n$ は1~100を示す整数である。

【0007】[2]一般式 $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ 及び/又は $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ で表される化合物と一般式 $R^2SyR^2$ で表される化合物とを硫黄の存在下に硫黄交換反応させることを特徴とする一般式 $R^2(SxR^1)nSxR^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法。

【0008】但し上記一般式において、 $R^1$ は炭素数2~10のアルキレン基、炭素数2~10のオキシアルキレン基、酸素数が2~20のポリオキシアルキレン基、炭素数3~12のヒドロキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの基であり、 $R^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $R^2$ が、 $R^3R^3R^4SiR^5$ 基又は $R^3R^4R^4SiR^5$ 基又は $R^4R^4R^4SiR^5$ 基(但し $R^3$ は炭素数1~4のアルキル基を表し、 $R^4$ は炭素数1~8のアルコキシ基、 $R^5$ は2価の炭素数2~12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2~12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す)であり、 $R^2$ が上記のものでない場合は、炭素数1~20のアルキル基、そのエステル、ポリオキシアルキレン基、ベンジル基、炭素数2~18のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシポリオキシアルキル基、 $R^6R^7N(CS)-$ (但し $R^6$ 、 $R^7$ はメチル基、エチル基、ブチル基、 $C_5H_{10}$ のいずれかのアルキル基、ベンジル基)の構造を示すチオカルバミル基、 $(CH_3)_2CHO(CS)-$ の構造を示すキサントゲン酸基、 $C_6H_4SNC-$ の構造を示すベンゾチアゾール基、および $OC_4H_8N-$ の構造を示すモルホリン基から選ばれた基であり、 $R^8$ は $R^2SyR^2$ における同じ $R^2$ でも良いし異なった $R^2$ でも良く、 $x$ は2を超えて6までの値を示し、 $y$ は1を超える数値を示し、そして $n$ は1~100を示す整数である。

【0009】[3]一般式 $HS(R^1Sy)nR^1SH$ で表される化合物、一般式 $R^2SyR^2$ で表される化合物、及び硫黄を硫黄交換反応させると共に重合反応させることを特徴とする一般式 $R^2(SxR^1)nSxR^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法。

【0010】但し上記一般式において、 $R^1$ は炭素数2~10のアルキレン基、炭素数2~10のオキシアルキレン基、酸素数が2~20のポリオキシアルキレン基、炭素数3~12のヒドロキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの基であり、 $R^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $R^2$ が、 $R^3R^3R^4SiR^5$ 基又は $R^3R^4R^4SiR^5$ 基又は $R^4R^4R^4SiR^5$ 基(但し $R^3$ は炭素

数1～4のアルキル基を表し、 $R^4$ は炭素数1～8のアルコキシ基、 $R^5$ は2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す)であり、 $R^2$ が上記のものでない場合は、炭素数1～20のアルキル基、そのエステル、ポリオキシアルキレン基、ベンジル基、炭素数2～18のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシポリオキシアルキル基、 $R^6R^7N(CS)-$  (但し $R^6$ ,  $R^7$ はメチル基、エチル基、ブチル基、 $C_5H_{10}$ のいずれかのアルキル基、ベンジル基)の構造を示すチオカルバミル基、 $(CH_3)_2CHO(CS)-$ の構造を示すキサントゲン酸基、 $C_6H_4SNC-$ の構造を示すベンゾチアゾール基、及び $OC_4H_8N-$ の構造を示すモルホリン基から選ばれる基であり、 $R^9$ は $R^2SxR^2$ における同じ $R^2$ でも良いし異なった $R^2$ でも良く、 $x$ は2を超えて6までの値を示し、 $y$ は1を超える数値を示し、そして $n$ は1～100を示す整数である。

【0011】[4]一般式 $HS(R^1Sy)nR^1SH$ で表される化合物、一般式 $R^2SH$ で表される化合物、及び硫黄を硫黄交換反応させると共に重合反応させることを特徴とする一般式 $R^2(SxR^1)nSxR^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法。

【0012】但し上記一般式において、 $R^1$ は炭素数2～10のアルキレン基、炭素数2～10のオキシアルキレン基、酸素数が2～20のポリオキシアルキレン基、炭素数3～12のヒドロキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの基であり、 $R^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $R^2$ が、 $R^3R^3R^4SiR^5$ 基又は $R^3R^4R^4SiR^5$ 基又は $R^4R^4R^4SiR^5$ 基 (但し $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R^4$ は炭素数1～8のアルコキシ基、 $R^5$ は2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す)であり、 $R^2$ が上記のものでない場合は、炭素数1～20のアルキル基、そのエステル、ポリオキシアルキレン基、ベンジル基、炭素数2～18のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシポリオキシアルキル基、 $R^6R^7N(CS)-$  (但し $R^6$ ,  $R^7$ はメチル基、エチル基、ブチル基、 $C_5H_{10}$ のいずれかのアルキル基、ベンジル基)の構造を示すチオカルバミル基、 $(CH_3)_2CHO(CS)-$ の構造を示すキサントゲン酸基、 $C_6H_4SNC-$ の構造を示すベンゾチアゾール基、及び $OC_4H_8N-$ の構造を示すモルホリン基から選ばれる基であり、 $x$ は2を超えて6までの値を示し、 $y$ は1を超える数値を示し、そして $n$ は1～100を示す整数である。

【0013】[5]一般式 $C_6H_4SNC(SxR^1)nSxR^2$ 又は一般式 $R^6R^7N(CS)(SxR^1)nSx$

$R^2$ 又は一般式 $OC_4H_8N(SxR^1)nSxR^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体。

【0014】但し上記一般式において、 $R^1$ は炭素数2～10のアルキレン基、炭素数2～10のオキシアルキレン基、酸素数が2～20のポリオキシアルキレン基、炭素数3～12のヒドロキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの基であり、 $R^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $R^2$ が、 $R^3R^3R^4SiR^5$ 基又は $R^3R^4R^4SiR^5$ 基又は $R^4R^4R^4SiR^5$ 基 (但し $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R^4$ は炭素数1～8のアルコキシ基、 $R^5$ は2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す)であり、 $x$ は2を超えて6までの値を示し、そして $n$ は1～100の整数を示す。

【0015】[6]一般式 $C_6H_4SNC(SxR^1)nSxR^2$ 又は一般式 $R^6R^7N(CS)(SxR^1)nSxR^2$ 又は一般式 $OC_4H_8N(SxR^1)nSxR^2$ で表される常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体。

【0016】但し上記一般式において、 $R^1$ は少なくとも $CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2$ 又は $CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2$ 又は $CH_2CH(OH)CH_2$ を1つ以上含むものであり、 $R^2$ は、一般式中における少なくとも一つの $R^2$ が、 $R^3R^3R^4SiR^5$ 基又は $R^3R^4R^4SiR^5$ 基又は $R^4R^4R^4SiR^5$ 基 (但し $R^3$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R^4$ は炭素数1～8のアルコキシ基、 $R^5$ は2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2～12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す)であり、 $x$ は2を超えて6までの値を示し、そして $n$ は1～100の整数を示す。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は繰返し単位の硫黄の平均結合数が2を超えて6以下である常温で液体であるシリル化ポリサルファイド重合体の製造方法及びその製造方法により取得しうる新規なシリル化ポリサルファイド重合体に関する。

【0018】本発明において使用する一般式 $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ で表される化合物は一般式 $HS(R^1Sy)nR^1SH$ で表される化合物から得ることができる。この $HS(R^1Sy)nR^1SH$ はパトリックらの米国特許第2466963号、特開平4-363325に記載された化合物等から選ばれる。このポリサルファイド重合体は通常硫黄の結合数 $y$ は2である。

【0019】一般式 $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ で表される化合物は一般式 $HS(R^1Sy)nR^1SH$ で表さ

れる化合物に酸化エチレン又は酸化プロピレン等の酸素原子含有環状エーテル化合物を付加することにより容易に得られる。2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の不飽和基と反応させることによって容易に得られる。又末端基がSH基を有するポリサルファイド重合体にグリシジルエーテル類例えばアリル、ブチル、フェニル、メチル、2-エチルヘキシル、ステアシル基グリシジルエーテル等を付加反応させることによって得られる。又特公昭41-19514公報に記載されている通り、アミン触媒の下でアルデヒド又はケトンとポリサルファイド重合体の末端SHを反応させることによって得られる。

【0020】末端基がシリル基である $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ は末端基がSH基又はOH基であるポリサルファイド重合体にシリル基を有するイソシアネートシラン、エポキシシラン、ビニルシラン等の付加反応をさせることにより容易に得られる。 $x$ が2を超えるものはこれら付加反応を行って得られるポリサルファイド重合体にアミン触媒下硫黄を添加することによって得られる。

【0021】本発明において使用する一般式 $R^2SyR^2$ で表される化合物としては、ジメチルジサルファイド、ジフェニールジサルファイド、ジメチルジサルファイド、ジフェニールジサルファイド、ジメチルジサルファイド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ポリサルファイド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリサルファイド、ビス(3-トリメトキシシリルトリレン)ポリサルファイド、ビス(3-トリエトキシシリルトリレン)ポリサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイド、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラブチルチウラムジサルファイド、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイド、ジベンゾチアジールジサルファイド、2-(4'-モルホリンノジチオ)ベンゾチアゾール、ジチオジモルホリン、シソプロピルキサントゲンジサルファイド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジサルファイド、 $o$ 、 $o'$ ジベンズアミドジフェニールジサルファイド等が挙げられる。

【0022】一般式 $R^2SH$ で表される化合物としては $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトシラン、2-メルカプトベンゾチアゾール等のメルカプトタン類が挙げられる。

【0023】本発明においては、ポリサルファイド重合体 $R^2Sx(R^1Sx)nR^2$ を得るのに $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ と $R^2SyR^2$ から製造する方法、 $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ と $R^2SyR^2$ 及び硫黄から製造する方法、 $HS(R^1Sy)nR^1SH$ と $R^2SyR^2$ 及び硫黄から製造する方法、および $HS(R^1Sy)nR^1SH$ と $R^2SH$ 及び硫黄から製造する方法がある。このい

ずれの場合もアルカリ触媒を0から10重量%、反応温度20℃から150℃、反応時間5分から30時間の条件で遂行することができる。アルカリ触媒を使用する場合、アミン触媒特にトリエチルアミンは触媒効果が大きく、比較的低温であるので後工程で除去し易く都合が良い。反応温度は30℃から100℃、反応時間は10分から5時間、触媒量は0.01重量%から3重量%がより好ましい。添加する $R^2SyR^2$ 及び/又は $R^2SH$ は原料ポリサルファイドポリマ $R^8S(R^1Sy)nR^1SR^8$ 及び/又は $HS(R^1Sy)nR^1SH$ 100重量部に対して1~1000重量部好ましくは2~500重量部が望ましい。添加する硫黄は目的ポリサルファイド重合体 $R^2Sx(R^1Sx)nR^2$ の目標 $x$ によって化学量論的に決められる。

【0024】本製造法で得られたポリサルファイド重合体 $R^2(SxR^1)nSxR^2$ において $R^2$ が $R^3R^3R^4SiR^5$ 基又は $R^3R^4R^4SiR^5$ 基又は $R^4R^4R^4SiR^5$ 基(但し $R^3$ は炭素数1~4のアルキル基を表し、 $R^4$ は炭素数1~8のアルコキシ基、 $R^5$ は2価の炭素数2~12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2~12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す。)の場合二重結合を有するゴムと珪酸塩系充填剤におけるバインダーとして利用できる。

【0025】本製造法で得られるシリル化ポリサルファイド重合体は、ゴム又は熱可塑性エラストマーを製造する際に、配合することによりゴム自身の加硫剤として期待できるだけでなく、ガラスとゴム、ガラスと熱可塑性エラストマーとの接着性を向上させることも期待できる。

【0026】又二重結合を有するゴムの加硫剤として利用することも可能であり、高分子加硫剤であるので、ブルームのでない、耐熱性、応力緩和が良くゴム、ゴム/ゴム、ゴム/樹脂への加硫剤の均一分散による品質の安定化、品質の向上を期待することができる。

【0027】ここで二重結合を有するゴムとしては、天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレングム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム及びその水添ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化されたブチルゴム、エビクロロヒドリンゴム、エチレン-プロピレン-コポリマ、エチレン-酢酸ビニルコポリマ、カルボキシゴム、エポキシドゴム、クロロプレングム、アクリルゴム、ミラブルウレタンゴム等が挙げられる。これらゴムの単独系だけでなくブレンド系に対しても用いることができる。又熱可塑エラストマーとして用いられる動的架橋用の二重結合を有するゴムにも使用することを妨げるものではない。これら用途は自動車、自転車、トラック、バス、自動二輪車等のタイヤ各部品、各種ベルト、各種ローラー、靴の材料、各種ホース、シート、パッキング、制振材、免震材、ゴルフボール、電線絶縁、



被覆材料、緩衝素子、ケーブル、ガasket、家電用部品、及び土木建築用内外装表材等が挙げられる。

【0028】本製造法で得られたポリサルファイド重合体  $R^2(S \times R^1)_n S \times R^2$  において、 $R^2$  が  $R^6 R^7 N(CS) -$  (但し  $R^6, R^7$  はメチル基、エチル基、ブチル基、 $C_5H_{10}$  のいずれかのアルキル基、ベンジル基) の構造を示すチオカルバミル基、 $(CH_3)_2CHO(CS) -$  の構造を示すキサントゲン酸基、 $C_6H_4SNC -$  の構造を示すベンゾチアゾール基、 $OC_4H_8N -$  の構造を示すモルホリン基の場合、二重結合を有するゴムの加硫剤としての効果だけでなく、加硫促進剤の効果も合わせ持つことができるのでより有利である。ブルームのでない、耐熱性、応力緩和性が良くゴム、ゴム/ゴム、ゴム/樹脂への加硫剤の均一分散による品質の安定化、品質の向上を期待することができる。

【0029】更に本願の特許請求の範囲の請求項5、6に記載したが、末端が  $R^6 R^7 N(CS) -$  (但し  $R^6, R^7$  はメチル基、エチル基、ブチル基、 $C_5H_{10}$  のいずれかのアルキル基、ベンジル基) 又は  $C_6H_4SNC -$  又は  $OC_4H_8N -$  を有するだけでなく  $R^3 R^3 R^4 Si R^5$  基又は  $R^3 R^4 R^4 Si R^5$  基又は  $R^4 R^4 R^4 Si R^5$  基 (但し  $R^3$  は炭素数1~4のアルキル基を表し、 $R^4$  は炭素数1~8のアルコキシ基、 $R^5$  は2価の炭素数2~12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテル、または水酸基を有する2価の炭素数2~12のアルキレン基、またはそのエステル、アミド、エーテルを表す) であるポリサルファイド重合体は、二重結合を有するゴムと珪酸塩系充填剤として使用する系のゴム/シリカ系バインダーとして利用できるだけでなく特開昭61-4742公報に記載されている通り、ゴム配合物のムーニー粘度の低減をも期待できる。又最近タイヤ等のゴムに要求されるウェットグリップ性と低燃費性の性能は低周波領域の  $\tan \delta$  が高く、高周波領域の  $\tan \delta$  が低いことと等価でありこの配合にはその要求性能を満たすシリカ系充填剤が良く用いられている。このゴムとシリカの結合剤としてビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリサルファイドが一般的であるが、本発明によるシリル化ポリサルファイド重合体はシリカ/ゴムの結合剤として更にゴムの性能を向上させることができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】【実施例1】分子量1,000のチオコールLP3(東レチオコール株式会社製)に酸化エチレンをSHに対して1.4倍モル付加させて末端がOHであるポリサルファイドポリマを取得した。このポリマのOH基と当モルの3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランをアミン触媒下反応させOHのIR赤外吸収光が消失していることを確認した。次にこのシリル化ポリ

サルファイド重合体の硫黄ランク2.0を4.0にするに見合う粉末硫黄を添加してアミン触媒下反応させた。この重合体40gとビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド10gを200ccメスフラスコに入れ更にトリエチルアミン0.5g投入して30分間80℃N<sub>2</sub>気流下混合後30分間同じ温度で減圧脱気した。得られた重合体中のビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイドは液体クロマトグラフィーで測定した所混合直前が14%であったが、反応終了後4%に減少しており目的ポリサルファイド重合体 が得られていることを確認した。本物質はnが約3、数平均分子量1280である。又ラマン分析により原料ポリサルファイドポリマのジサルファイド結合が本物質ではトリ、テトラ、ペンタ結合となり、平均ランクxは4であった。

【0032】【実施例2】300ccのメスフラスコに分子量2200のチオコールLP23(SH2.9wt%, 東レチオコール株式会社製)を50g、粉末硫黄を18g、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイドを23.4g更に触媒としてトリエチルアミンを0.2g入れて2時間80℃N<sub>2</sub>気流下混合後更に1時間同じ温度で減圧脱気した。得られた生成物をIR赤外吸収光で測定した所SHの吸収は完全に消失しており臭いも無臭に近いものであった。この生成物の25℃での粘度は68ボイズであり目的ポリサルファイド重合体 が得られた。本物質をガラス瓶に入れて90℃、4日間放置した後のこのものの25℃での粘度は68ボイズであり貯蔵安定性の優れたものであった。本物質はnが約7、数平均分子量2100である。又ラマン分析により原料ポリサルファイドポリマのジサルファイド結合が本物質ではトリ、テトラ、ペンタ結合となり、平均ランクxは4であった。

【0033】【実施例3】300ccのメスフラスコに分子量2200のチオコールLP23(SH2.9wt%, 東レチオコール株式会社製)を50g、粉末硫黄を18g、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシランを15g更に触媒としてトリエチルアミンを0.2g入れて1時間80℃N<sub>2</sub>気流下混合後更に1時間同じ温度で減圧脱気した。得られた生成物をIR赤外吸収光で測定した所SHの吸収は完全に消失しており臭いも無臭に近いものであった。この生成物の25℃での粘度は90ボイズであり目的ポリサルファイド重合体 が得られた。本物質はnが約9、数平均分子量2630である。又ラマン分析により原料ポリサルファイドポリマのジサルファイド結合が本物質ではトリ、テトラ、ペンタ結合となり、平均ランクxは4であった。

【0034】【実施例4】300ccのメスフラスコに分子量2200のチオコールLP23(SH2.9wt%, 東レチオコール株式会社製)を50g、粉末硫黄を18g、テトラメチルチウラムジスルフィドを4g、ビ

ス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイドを23gを更に触媒としてトリエチルアミンを0.5g、溶媒としてトルエン25g添加して2時間80℃N<sub>2</sub>気流下混合後更に1時間同じ温度で減圧脱気した。得られた生成物をIR赤外吸収光で測定した所SHの吸収は完全に消失しており臭いも無臭に近いものであった。この生成物の25℃での粘度は63ポイズであり液体クロマトグラフィーでこの生成物を測定した所、本物質の原料であるテトラメチルチウラムジスルフィド及びビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイドが生成物中では減少しており目的ポリサルファイド重合体が得られていることを確認できた。本物質はnが約5、数平均分子量1600である。又ラマン分析により原料ポリサルファイドポリマのジサルファイド結合が本物質ではトリ、テトラ、ペンタ結合となり、平均ランクxは4であった。

【0035】[実施例5] 300ccのメスフラスコに分子量2200のチオコールLP23(SH2.9wt%, 東レチオコール株式会社製)を50g、粉末硫黄を18g、ジベンゾチアジルジスルフィドを5g、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイドを23gを更に触媒としてトリエチルアミンを0.3g、溶媒としてトルエン25g添加して1時間80℃N<sub>2</sub>気流下混合後更に0.5時間同じ温度で減圧脱気した。得られた生成物をIR赤外吸収光で測定した所SHの吸収は完全に消失しており臭いも無臭に近いものであった。この生成物の25℃での粘度は69ポイズであり液体クロマトグラフィーでこの生成物を測定した所、本物質の原料であるジベンゾチアジルジスルフィド及びビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイドが生成物中では減少しており目的ポリサルファイド

重合体が得られていることを確認できた。本物質はnが約5、数平均分子量1560である。又ラマン分析により原料ポリサルファイドポリマのジサルファイド結合が本物質ではトリ、テトラ、ペンタ結合となり、平均ランクxは4であった。

【0036】[実施例6] 300ccのメスフラスコに分子量2200のチオコールLP23(SH2.9wt%, 東レチオコール株式会社製)を50g、粉末硫黄を18g、ジチオジモルホリンを4g、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイドを23gを更に触媒としてトリエチルアミンを0.4g、溶媒としてトルエン24g添加して1時間80℃N<sub>2</sub>気流下混合後更に0.5時間同じ温度で減圧脱気した。得られた生成物をIR赤外吸収光で測定した所SHの吸収は完全に消失しており臭いも無臭に近いものであった。この生成物の25℃での粘度は60ポイズであり液体クロマトグラフィーでこの生成物を測定した所、本物質の原料であるジチオジモルホリン及びビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイドが生成物中では減少しており目的ポリサルファイド重合体が得られていることを確認できた。本物質はnが約5、数平均分子量1600である。又ラマン分析により原料ポリサルファイドポリマのジサルファイド結合が本物質ではトリ、テトラ、ペンタ結合となり、平均ランクxは4であった。

【0037】

【発明の効果】本発明の繰返し単位中の硫黄の結合数が2を超えて6以下のシリル化ポリサルファイド重合体は、二重結合を有するゴムの加流剤として優れているのみならず、二重結合を有するゴム/シリカの優れたバインダーとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 榮 一久

千葉県市原市千種海岸2番3 東レチオコール株式会社千葉工場内

(72)発明者 岩井 亮

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(72)発明者 齋木 丈章

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

Fターム(参考) 4J030 BA04 BA05 BB06 BB18 BC11  
BC21 BD11 BF01 BF07 BF14  
BG11 BG13 BG34